

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 8.212

Classification internationale

N° 1.443.136

E 01 c



**Procédé, produits et appareillages pour la préparation et la mise en œuvre de coulis bitumineux.**

Société dite : SOCIÉTÉ ANONYME DES ÉTABLISSEMENTS LASSAILLY & BICHEBOIS résidant en France (Seine).

**Demandé le 5 mars 1965, à 10<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, par poste.**

Délivré par arrêté du 16 mai 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 26 de 1966.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

S'il est relativement facile de préparer et de mettre en œuvre des enrobés bitumineux, c'est-à-dire des enrobés à granulométrie normale, à l'aide d'émulsions cationiques de bitumes, il n'en est pas de même des coulis bitumineux (slurry seals), c'est-à-dire des mélanges bitumineux dont les agrégats sableux ont une fine granulométrie. Cette finesse de granulométrie est cependant nécessaire dans certaines applications d'étanchéité ou similaires et, spécialement, dans la réalisation de couches superficielles assez minces, de revêtements routiers et analogues. On sait, en effet, que la rupture des émulsions cationiques de bitumes est très rapide dès qu'elles sont mises en contact avec des agrégats minéraux et, *a fortiori*, lorsque ces agrégats sont fins, au point qu'il est pratiquement impossible d'enrober correctement de tels agrégats fins, surtout s'ils comportent un pourcentage important de filler.

Il est connu pour la préparation, dans certains cas, de tels coulis bitumineux, donc de fine granulométrie, d'utiliser des émulsions bitumineuses anioniques spéciales dites surstabilisées qui donnent de bons résultats en ce qui concerne l'enrobage mais qui présentent l'inconvénient de faire souvent une prise trop lente, ce qui est défavorable notamment dans la pratique des revêtements routiers, ceux-ci ne pouvant être livrés aux usagers qu'avec des retards, surtout si les conditions climatiques sont telles que la prise a tendance à s'effectuer d'une manière particulièrement lente. D'autre part, les revêtements traités à l'aide d'émulsions anioniques présentent l'inconvénient de posséder, même en service, une grande sensibilité à l'eau, ce qui est évidemment très défavorable.

Dans une première demande de brevet d'invention en France, déposée le 16 avril 1964, sous le n° 971.219, et ayant pour titre : « Procédé

d'enrobage à froid de matériaux pierreux à granulométrie fine », la Société demanderesse a proposé un procédé qui se caractérise principalement par le fait de procéder, avant l'enrobage par une émulsion cationique, à un mouillage préalable des agrégats fins par une solution aqueuse appropriée. Dans cette demande de brevet, la demanderesse a indiqué un certain nombre d'agents (pris en principe dans trois familles de produits) dont les effets s'ajoutent de manière à permettre de réaliser, pratiquement dans tous les cas, sous réserve de choix et de dosages appropriés (qui peuvent s'adapter en principe à toutes les conditions de mise en œuvre), des coulis bitumineux présentant toutes les qualités requises, notamment une très bonne étanchéité et une prise plus ou moins rapide, et temporisée à volonté.

Il résulte de ce qui précède qu'il est avantageux en toutes circonstances de recourir à un traitement cationique avant enrobage, mais si le procédé suivant la demande de brevet précitée est d'application quasi universelle, il peut encore être amélioré conformément à la présente invention; il peut aussi se révéler relativement trop coûteux dans le cas où les difficultés présentées par les conditions d'applications sont réduites, ce qui peut se produire par exemple si les agrégats ne sont pas fortement fillérisés, s'ils se prêtent exceptionnellement bien, par leur nature même, à un enrobage efficace par le liant, ou encore si les conditions climatiques sont exceptionnellement favorables.

La présente invention, qui se rapporte principalement, à la fois à des simplifications, à des précisions et à des perfectionnements à la demande précitée, notamment en ce qui concerne l'efficacité et l'économie dans les mises en œuvre ainsi que la qualité des coulis obtenus, se caractérise principalement par l'introduction

66 2191 0 73 437 3

**Prix du fascicule : 2 francs**

en principe concomitante d'au moins un agent tensio-actif cationique ayant un rôle prépondérant enrobant et stabilisant dans la masse des agrégats fins, en combinaison avec la présence dans l'émulsion de liant, également au moins un agent tensio-actif cationique, c'est-à-dire que l'introduction de l'agent dans les agrégats fins a lieu en principe au moment de l'opération de mélange des agrégats et de l'émulsion, donc peu de temps ou, mieux, juste avant le mélange des agrégats avec l'émulsion.

Conformément à l'invention, les agents cationiques mis en œuvre sont en outre, de préférence, par rapport au mélange résultant des agrégats fins, du liant et de l'eau, des émulsifiants ou pseudo-émulsifiants qui ont pour effet de stabiliser provisoirement le mélange résultant et de temporiser sa rupture pendant un temps suffisant, d'ailleurs assez court, pour que — en cas d'application routière — la chaussée puisse être livrée au service dans un temps court, quelles que soient les conditions atmosphériques et le degré d'humidité des agrégats fins utilisés.

Conformément à l'invention également, on choisit de préférence comme additif de mouillage préalable enrobant et stabilisant des agrégats à fine granulométrie, en principe un seul agent ou mélange d'agents tensio-actifs cationiques choisis dans la famille des polyamines (ou dérivés) répondant à la formule générale :



dans laquelle R désigne un radical d'hydrocarbure aliphatique ou cyclo - aliphatique, saturé ou non, à chaîne droite ou ramifiée, comportant 8 à 22 atomes de carbone, de préférence 14 à 18, ou le radical acyclique correspondant dans lequel l'atome d'oxygène est porté par l'atome de carbone lié à l'atome d'azote;  $n$  est un nombre entier de 1 à 8 — de préférence 2 à 5; et  $p$  est un nombre entier de 2 à 6 — de préférence 2 ou 3.

Les travaux de la demanderesse ont démontré que l'application de tels agents cationiques, d'action polyvalente, exécutée conformément à la présente invention, permet de réaliser simplement et économiquement dans de nombreux cas, et spécialement dans les applications routières, des coulis bitumineux à prise rapide temporisée, stables, homogènes et compacts, de bonne tenue, antidérapants et imperméables, dans une large gamme de températures et d'hygrométrie lors de la mise en œuvre.

Les polyamines appliquées conformément à l'invention peuvent être obtenues en partant des acides ou mélanges d'acides gras présents, sous forme de glycérides, dans les huiles et graisses naturelles, tels que acides caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, oléique, linoléique, oléostéarique, acides de la colophane ou de l'huile de tall, etc.

On peut, par exemple, faire réagir sur ces acides gras, de l'ammoniaque, à une température de l'ordre de 250 à 350 °C, pendant 4 à 20 heures, distiller les nitriles bruts ainsi obtenus, les hydrogèner, puis condenser une ou plusieurs fois les amines obtenues avec du nitrile acrylique, avec réduction à l'hydrogène après chaque condensation.

Le radical R peut aussi être réalisé par des procédés de synthèse, par exemple Fischer-Tropsch ou Oxo, et avoir des chaînes carbonées à nombre impair de carbone, à côté de chaînes à nombre pair.

On peut aussi partir de polyéthylène ou de polypropylène polyamines sans substituants et y fixer les radicaux R par condensation avec des halogénures d'alkyle ou des acides gras.

Suivant une autre caractéristique de la présente invention, le mouillage, avec enrobage, préalable de sables fins, étant réalisé juste avant le mélange de l'émulsion de liant avec les agrégats de fins granulométrie, un appareillage, pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention destiné par exemple aux revêtements routiers ou à leur réfection, se caractérise principalement en ce qu'il comporte au moins une source ou un réservoir, avec des moyens de débit dosé, du ou des agents tensio-actifs, cette source ou ce réservoir débitant dans la masse des agrégats fins, juste avant le mélange de ceux-ci avec l'émulsion de liant.

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront encore de la description ci-après, en référence au dessin schématique annexé, dans lequel :

La figure unique représente un exemple d'un groupe mélangeur pour l'obtention de coulis bitumineux, qui est monté sur un camion 1, destiné à des travaux routiers.

Les agrégats de sable fin sont chargés dans une trémie 2, qui débite le sable, par exemple au moyen d'une bande sans fin 3, dans un mélangeur 4, par exemple du type à vis.

Le liant traité est débité dans le mélangeur 4, à partir d'une source ou réservoir d'émulsion de liant 5, muni d'un système de dosage, tel qu'un robinet 6. Le débit de l'émulsion s'effectue sensiblement à partir de la mi-longueur de la vis mélangeuse 7.

Conformément à l'invention, une source ou réservoir 8 de débit de la solution ou dispersion aqueuse de l'agent de mouillage préalable des agrégats, débite en 9, entre la fin de la bande 3 et le point 10 de distribution de l'émulsion dans la vis 7. Un moyen de réglage 11 permet de régler à volonté le débit de la dispersion de mouillage des agrégats fins. Des moyens peuvent également être prévus pour doser la dispersion elle-même avant sa distribution.

Le mélange du liant bitumineux traité avec les agrégats fins traités sort du mélangeur 4

pour être débité et répandu à l'aide d'un traîneau répartiteur 12.

A titre d'exemple, dans un essai réalisé en France, en automne, dans des conditions d'hygrométrie assez favorables, à une température ambiante de l'ordre de 12 °C, on a traité 10 tonnes de sable roulé, lavé, présentant une granulométrie suivant le tableau ci-après :

Ouverture du tamis	Passant
mm	%
5 .....	100
2,5 .....	82
1,25 .....	66
0,63 .....	40
0,315 .....	28
0,16 .....	18
0,08 .....	7

Ce sable provenait d'une carrière de sable à prédominance siliceuse.

Pour traiter ce sable, on a chargé dans le réservoir 8, 1000 litres d'eau qui avaient reçu 11 kg d'une tripropylène - tétramine suivant l'invention, pour laquelle  $C = 18$ ,  $n = 3$  et  $p = 4$ . Cette polyamine avait été obtenue à partir d'un acide gras du commerce dont la composition était sensiblement la suivante :

Acide stéarique .....	42 %
Acide laurique .....	2,5 %
Acide myristique .....	1,5 %
Acide palmitique .....	51 %
Acide palmitoléique .....	3 %

Le liant était une émulsion bitumineuse cationique réalisée suivant les procédés usuels et dont la formule était la suivante :

A trois kilos d'un mélange de polyamine dont le constituant principal est une tripropylène - tétramine suivant l'invention pour laquelle  $C = 18$ ,  $n = 3$  et  $p = 4$ , on ajoute 4 kg d'acide chlorhydrique à 22 °Baumé, le tout étant en solution dans 400 litres d'eau à la température de 70 °C.

On pèse 600 kg de bitume de pénétration 180/220 ou 80/100 que l'on porte à la température de 120 °C.

On émulsionne ledit bitume dans la solution précitée à l'aide d'un appareil mélangeur de type « moulin colloïdal ».

L'émulsion obtenue possède entre autres caractéristiques, celle de viscosité à froid généralement demandée aux émulsions de bitume.

La mise en œuvre du processus suivant l'invention avait duré 20 minutes environ.

On a pu ainsi, grâce à l'invention, réaliser un coulis bitumineux ayant l'ensemble des avantages énumérés plus haut.

Ce coulis bitumineux répandu directement sur une chaussée détériorée, grâce au matériel décrit ci-dessus, a permis de livrer une couche superfi-

cielle routière de qualité, dont la mise en service a pu être effectuée au bout de 40 minutes.

Ces résultats surprenants sont attribués principalement, non seulement aux caractéristiques des additifs mis en œuvre, mais aussi au fait que la mise en œuvre concomitante lors du mélange, de l'émulsion bitumineuse cationique et des sables fins traités selon l'invention, crée avant, et lors du mélange, un état temporaire thixotropique, intermédiaire entre une pseudo-émulsion et un état pseudo-colloïdal; cet état intermédiaire est tel que la rupture de l'émulsion cationique de bitume est retardée pendant une période, elle-même temporisée, suffisante pour assurer la prise du coulis bitumineux dans de bonnes conditions, celle-ci s'effectuant assez rapidement pour que la chaussée puisse être mise en service dans un temps court.

Le processus suivant l'invention, s'appliquant à des agrégats fins, est donc, comme on le voit sans ressemblance avec les procédés antérieurs bien connus, suivant lesquels on procède à un traitement préalable séparé et entièrement indépendant, bien avant le mélange au bitume et en dehors de lui, d'agrégats de granulométrie normale, qui sont par la suite et à un moment quelconque, mélangés avec un liant bitumineux lui-même traité ou non, dans le but de réaliser des enrobés bitumineux, à granulométrie normale (et non des slurry seals).

Bien entendu, les exemples de réalisation et de mise en œuvre qui ont été décrits et représentés ci-dessus ne sont nullement limitatifs et l'on peut, sans sortir du cadre de l'invention, modifier, de toute façon convenable, la nature et la proportion des éléments des agents tensio-actifs cationiques, notamment ceux de la famille cités à titre d'exemple; les mélanges d'agents sont également variables, en particulier suivant la nature des agrégats dont on dispose et les conditions de mise en œuvre. Les agents cationiques de mouillage préalable des agrégats fins, et de l'émulsion bitumineuse peuvent être les mêmes, mais sont de préférence différents, de manière à permettre une meilleure temporisation de la rupture de l'émulsion suivant les conditions de mise en œuvre. Les agents cationiques peuvent dans certains cas où les conditions de mise en œuvre sont relativement faciles, être quelconques, moins efficaces mais plus économiques que ceux de la famille cités à titre d'exemple.

On pourrait aussi, sans sortir du cadre de l'invention, agir sur la temporisation de l'émulsion, soit par l'introduction d'additifs appropriés spécialement abaisseurs de tension vis-à-vis de l'air, soit par l'introduction de produits dont l'action tensio-active vis-à-vis de l'air peut être accrue par action de moyens physiques ou mécaniques, ou autrement. L'action mécanique de mélange, dans l'exemple décrit, concourt à l'obtention des résultats obtenus.

Dans les appareillages de mise en œuvre, qui peuvent être de types très différents, le genre, le nombre, la disposition et le montage des éléments constitutifs peuvent varier suivant les applications, les besoins et les circonstances. Par exemple, des dispositions peuvent être prises, telles que la présence de plusieurs sources ou réservoirs successifs tels que 8, pour introduire successivement le long du processus de mélange, des additifs d'effets complémentaires. Il est, en effet, évident que, si la ou les polyamines suivant l'invention peuvent souvent suffire seules, en raison de la polyvalence de leurs effets essentiels, ces effets peuvent cependant être augmentés ou améliorés par la présence dans la dispersion préalable, puis dans l'émulsion finale, d'autres additifs (tels par exemple que ceux décrits dans la demande antérieure précitée de brevet déposée par la demanderesse) si ces additifs présentent des caractéristiques propres complémentaires convenables, dont l'action ne contrarie pas les effets favorables des agents cationiques et spécialement ceux de la ou des polyamines suivant l'invention, ou de leurs nombreux dérivés.

On peut également, par exemple si l'on utilise des agrégats concassés, prévoir deux réceptacles 2 (ou davantage) recevant respectivement du sable fin et du sable extra-fin (filler), l'une des deux classes de sable fin seule (celle qui est la plus apte à être traitée) subissant éventuellement le traitement cationique de mouillage et d'enrobage préalable, etc. A la limite, le procédé et un matériel suivant l'invention pourraient être appliqués au traitement préalable des sables fins entrant dans la composition d'agrégats d'une granulométrie correspondant à la fabrication d'enrobés bitumineux, c'est-à-dire d'agrégats d'une granulométrie dite normale. A la limite encore, le procédé et un matériel simplifié suivant l'invention pourraient être appliqués à l'enrobage et au répandage de sables complexes préalablement traités par tous les moyens connus en vue de les rendre insensibles d'une part à l'action de l'eau, d'autre part à la ségrégation de leurs divers constituants. Il doit être bien compris également que, bien que les meilleurs résultats aient été obtenus grâce à un appareillage approprié tel que celui décrit, permettant la réalisation dans un mélangeur de l'état thixotropique intermédiaire provisoire, recherché, le procédé suivant l'invention peut admettre dans certains cas un certain laps de temps mort entre le mouillage du sable fin et le mélange avec le liant traité, mais ce laps de temps est forcément limité, faute de quoi les résultats recherchés ne seraient pas entièrement obtenus.

On pourrait peut être aussi stabiliser artificiellement et provisoirement pendant un temps mort quelque peu prolongé, la dispersion thixotropique du sable fin, mais ceci ne serait qu'une

complication inutile, qui ne permettrait pas d'échapper à la contrefaçon.

L'invention comprend dans son cadre, à titre de produits industriels nouveaux, d'une part tous les appareillages suivant l'invention, et d'autre part les produits et les mélanges mis en œuvre tout le long du processus, c'est-à-dire les agents cationiques eux-mêmes, leurs mélanges, les dispersions de sable fin traité, les émulsions de bitume traitées et les coulis bitumineux finalement obtenus, quelle que soient leurs applications, notamment leurs applications routières, ainsi que leurs applications dans les industries du bâtiment (étanchéité, isolations, etc.) et toutes autres applications.

#### RÉSUMÉ

Procédé, produits et appareillages pour la préparation et la mise en œuvre de coulis bitumineux, caractérisés principalement par les points suivants pris séparément ou en toutes combinaisons :

1° Par l'introduction en principe concomitante d'un moins un agent tensio-actif cationique ayant un rôle prépondérant enrobant et stabilisant dans la masse des agrégats fins, en combinaison avec la présence dans l'émulsion de liant, également d'un moins un agent tensio-actif cationique, c'est-à-dire que l'introduction de l'agent dans les agrégats a lieu en principe au moment de l'opération de mélange des agrégats et du liant traité, donc un peu ou, mieux, juste avant le mélange des agrégats avec l'émulsion de liant;

2° Les agents cationiques mis en œuvre sont en outre, de préférence, par rapport au mélange résultant des agrégats fins et de l'émulsion de liant, des émulsifiants ou pseudo-émulsifiants qui ont pour effet de stabiliser provisoirement le mélange résultant et de temporiser sa rupture pendant un temps suffisant, d'ailleurs assez court, pour que — en cas d'application routière — la chaussée puisse être livrée au service dans un temps court, quelles que soient les conditions atmosphériques et le degré d'humidité des agrégats fins utilisés;

3° On choisit de préférence comme additif de mouillage préalable enrobant et stabilisant des agrégats à fine granulométrie, en principe un seul agent ou mélange d'agents tensio-actifs cationiques choisis dans la famille des polyamines (ou dérivés) répondant à la formule générale :



dans laquelle R désigne un radical d'hydrocarbure aliphatique ou cyclo-aliphatique, saturé ou non, à chaîne droite ou ramifiée, comportant 8 à 22 atomes de carbone, de préférence 14 à 18, ou le radical acyclique correspondant dans lequel l'atome d'oxygène est porté par l'atome de carbone lié à l'atome d'azote;  $n$  est un nombre

entier de 1 à 8 — de préférence 2 à 5; et  $p$  est nombre entier de 2 à 6 — de préférence 2 ou 3;

4° Le mouillage, avec enrobage préalable, de sables fins étant réalisé juste avant le mélange de l'émulsion de liant avec les agrégats de fine granulométrie, un appareillage pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention, destiné par exemple aux revêtements routiers ou à leur réfection, se caractérise principalement en ce qu'il comporte au moins une source ou un réservoir, avec des moyens de débit dosé, du ou des agents tensio-actifs de traitement des agrégats fins, cette source ou ce réservoir débitant dans la masse des agrégats fins, juste avant le mélange de ceux-ci avec l'émulsion de liant;

5° L'invention comprend dans son cadre, à

titre de produits industriels nouveaux, d'une part, tous les appareillages suivant l'invention, et, d'autre part, les produits et les mélanges mis en œuvre tout le long du processus, c'est-à-dire les agents cationiques eux-mêmes, leurs mélanges, les dispersions de sable fin, les émulsions de bitume traitées, ainsi que les coulis bitumineux obtenus, quelles que soient leurs applications, notamment leurs applications routières ainsi que leurs applications dans les industries du bâtiment (étanchéité, isolations), etc.

Société dite :

SOCIÉTÉ ANONYME DES ÉTABLISSEMENTS

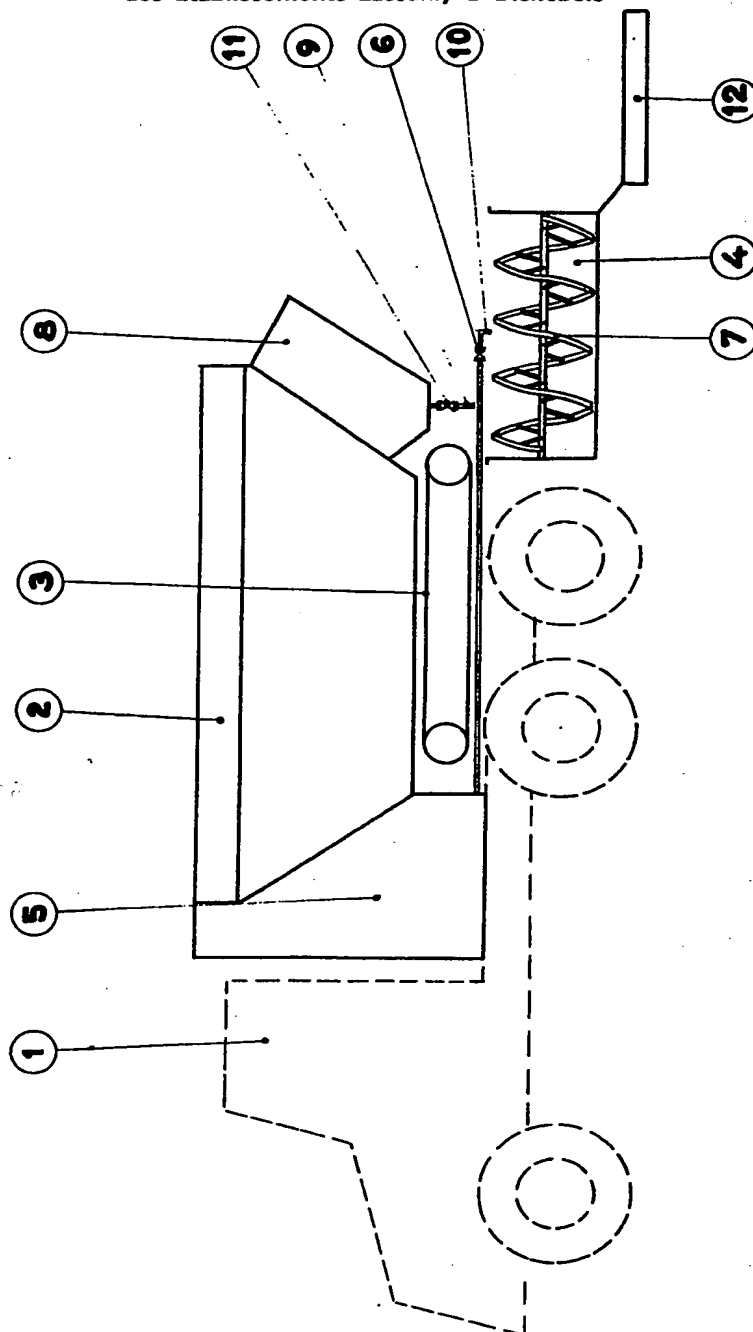
LASSAILLY & BICHEBOIS

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

N° 1.443.136

Société dite : Société Anonyme  
des Etablissements Lassailly & Bichebois

Pl. unique



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**